

Рыбные жиры как сырье для синтеза ПАВ в нефтяной промышленности

Fish Oils as a Raw Material for Synthesis of Surfactants in the Oil Industry

М.М. Мухин, Л.А. Магадова, М.А. Силин, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина; В.В. Василевич, Б.Ф. Петров, П.О. Федосеев, С.Р. Деркач, Мурманский государственный технический университет

M. Muhin, L. Magadova, M. Silin, V. Vasilevich, B. Petrov, P. Fedoseev, S. Derkach

АННОТАЦИЯ

Исследовано несколько образцов технических рыбных жиров – отходов рыбопереработки с точки зрения их использования для синтеза биоразлагаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) для нефтяной промышленности. Определен качественный и количественный состав рыбных жиров. Показано преимущественное содержание насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с длиной углеводородного радикала от 16 до 22 атомов углерода. Обнаружено, что содержание олеиновой кислоты в некоторых образцах составляет до 15% масс. Подобные жиры могут служить основой для создания как водорастворимых, так и маслорастворимых экологически малоопасных ПАВ.

Ключевые слова: *рыбные жиры, поверхностно-активные вещества (ПАВ), олеиновая кислота, масс-спектрометрия, нефтяная промышленность.*

ABSTRACT

The several samples of technical fish oil, fish processing waste, have been investigated with regarding to their using for the synthesis of biodegradable surfactants that are applied in the oil industry. The qualitative and quantitative composition of the fish oils is determined. It has been shown that samples under investigation contain the large amount of the saturated and nonsaturated fatty acids with hydrocarbon radicals comprising from 16 to 22 carbon atoms. The results reveal that the concentration of oleic acid approaches to 15% mass. These fish oils can serve as a basis for the creation both the water-soluble and oil-soluble technical surfactants harmless to the environmental.

Keywords: *fish oil, surfactants, oleic acid, mass-spectrometry, oil industry.*

Обеспечение плановых объемов добычи углеводородного сырья как для экспортных поставок, так и для потребления на внутреннем рынке страны обуславливает необходимость увели-

чения капитальных затрат на разведку и ввод в разработку новых месторождений, расположенных в регионах со сложными геологическими условиями.



Опыт буровых работ показывает, что увеличение стоимости строительства скважин в этих условиях связано с увеличением затрат на ликвидацию аварий и осложнений, низким качеством вскрытия продуктивных пластов и крепления скважин. Одной из причин увеличения затрат на буровые работы является низкое качество поставляемых технических средств, материалов и реагентов. Актуальность проблемы становится более значимой ввиду увеличения объемов буровых работ в труднодоступных районах Крайнего Севера, где огромное значение уделяется экологической безопасности окружающей среды.

В процессе освоения и эксплуатации скважин, включая вторичное вскрытие продуктивного пласта и заканчивание скважины, также необходимо использовать эффективные и экологически безопасные технологические жидкости, контактирующие с продуктивным пластом, состав которых сложен, специфичен и индивидуален для каждого месторождения.

Создание и применение экологически малоопасных рецептур технологических жидкостей на основе биоразлагаемых ПАВ в процессе разработки и эксплуатации месторождения должно снизить их негативное воздействие на пласт и продуктивные горизонты, повысить нефтеотдачу, уменьшить токсичность бурового шлама, буровых сточных вод и, что не менее важно, улучшить технико-технологические параметры работ. Используемые для обработки технологических жидкостей прочие материалы и химические реагенты должны иметь также согласованные в установленном порядке показатели токсичности и иметь класс опасности не более IV класса.

Возрастающие с каждым годом объемы потребления экологически безопасных материалов и реагентов постоянно растут и делают актуальным поиск но-

вых ресурсов и сырьевой базы в целом. Как известно, повышенным требованиям экологической безопасности материалов, используемых в бурении, в большей степени соответствуют компоненты на основе природных веществ – растительных масел, животных жиров, жиросодержащих отходов.

Современные экономические условия требуют более рационального подхода к вопросу использования не только сырья и материалов, но и промышленных отходов как вторичного сырьевого ресурса. В настоящее время вопрос рациональной переработки технических жиров в рыбной отрасли остается нерешенной проблемой. Необходимы изыскания новых способов преобразования рыбного жира в различные целевые продукты технического назначения [1].

Известно, что при производстве товарной рыбной продукции отходы от разделки рыбы потрошением составляют порядка 20–30%, а при производстве филе они достигают 70% [2]. К отходам переработки водных биоресурсов также следует отнести некондиционные и малоценные экземпляры объектов промысла, которые не могут быть использованы для выпуска пищевой продукции. Традиционно такие отходы направляют на выпуск кормовой продукции и рыбного жира.

Наиболее значительной рыбоперерабатывающей базой располагает Дальневосточный рыбохозяйственный бассейн, где производственные мощности составляют 2,4 млн т, или 55% общего производственного потенциала рыбной отрасли. Около 19% производственных мощностей находится в Северном бассейне. На долю Западного и Каспийского бассейнов приходится по 12% производственного обрабатывающего потенциала. Доля Южного бассейна составляет около 2% [3].



В настоящее время в силу сложившихся экономических условий многие рыбоперерабатывающие предприятия вместо переработки отходов предпочитают подвергать их захоронению или сбрасывать в водоемы, нарушая экологический баланс. В то же время государство, перенимая европейский опыт, постоянно ужесточает экологическое законодательство, налагая крупные штрафы на предприятия, осуществляющие несанкционированные захоронения биологических отходов. Безусловно, более рациональным направлением переработки таких отходов было бы извлечение из них рыбного жира и использование его в различных направлениях.

Анализ информации об использовании природных жиров и жировых отходов свидетельствует о том, что данные объекты являются ценным источником жирных кислот, преимущественно олеиновой ($C_{17}H_{33}COOH$) и линолевой ($C_{17}H_{31}COOH$), высокомолекулярных и полиненасыщенных соединений. Эти вещества могут быть использованы в составе различных технических продуктов в качестве поверхностно-активных, пленкообразующих и антифрикционных веществ [4]. В частности, для буровых растворов лучшие результаты дают непредельные жирные кислоты с одной, двумя, тремя двойными связями, содержащие не менее 12 атомов углерода, их смеси, мыла, эфиры, оксиэтилированные, сульфированные и другие производные [5]. Наиболее высокими смазочными и противоизносными свойствами при больших контактных давлениях обладают различные карбоновые кислоты и их производные, активность которых возрастает с ростом длины цепи. При этом установлено, что жирные кислоты растительного и животного происхождения более эффективны, чем нефтяного происхождения [6].

В ходе исследования были изучены образцы технических рыбных жиров, полученные на различных рыбоперерабатывающих предприятиях. Образцы жира отличались по видовому и качественному составу исходного сырья, кислотное число образцов варьировалось от 4 до 30 мг КОН/г.

Образцы жира были исследованы методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с помощью ИК Фурье-спектрометра Thermo Scientific Nicolet iS10. Анализ полученных ИК-спектров показал наличие во всех исследованных образцах свободных жирных кислот и сложных эфиров жирных кислот.

Содержание свободных жирных кислот, в том числе олеиновой кислоты, а также сложных эфиров жирных кислот определялось методом газовой хроматографии с помощью газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Содержание свободных жирных кислот и сложных эфиров жирных кислот в образцах рыбного жира, %

Компоненты	Образец			
	1	2	3	4
Свободные жирные кислоты	2,9	9,0	7,8	39,9
в том числе: олеиновая кислота	2,4	2,4	2,2	15,0
другие свободные жирные кислоты	0,5	6,6	5,6	24,9
Сложные эфиры жирных кислот	97,1	91,0	92,2	60,1

По результатам исследований можно сделать вывод, что количество свободных жирных кислот в образцах колеблется в достаточно широком диапазоне и зависит от степени гидролиза сложных эфиров жирных кислот. Олеиновая кислота в свободном виде присутствует практически во всех образцах жира.

Для определения количественного и качественного состава жирнокислот-



ной фракции объектов исследования использовался масс-спектрометр, совмещенный с жидкостным хроматографом (система ВЭЖХ/МС Thermo Scientific Exactive, источник ионизации HESI, колонка ВЭЖХ Hypersil Gold C18 100x1 1,9 мкм).

Исследования показали, что помимо собственно жирных кислот во фракции могут присутствовать вещества, не относящиеся к жирным кислотам (табл. 2). Жирнокислотный состав образцов рыбного жира представлен на рис. 1

Таблица 2 – Содержание жирных кислот и сопутствующих компонентов в образцах рыбного жира, %

Компоненты	Образец			
	1	2	3	4
Жирные кислоты	86,3	67,7	83,6	94,5
Компоненты, не относящиеся к жирным кислотам	13,7	32,3	16,4	5,5

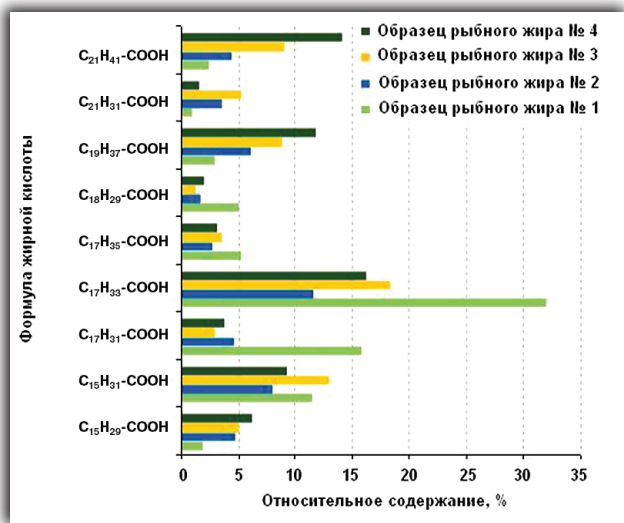


Рисунок 1 – Жирнокислотный состав образцов рыбного жира

Результаты исследований показывают, что в рыбном жире в свободном или связанном состоянии присутствуют жирные кислоты с углеродной цепочкой от 16 до 22 атомов углерода, в том числе олеиновая кислота (C₁₇H₃₃COOH) – до 33%.

Анализ степени непредельности жирных кислот рыбного жира (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что в исследованных образцах в значительной степени присутствуют насыщенные (18...23%) и мононенасыщенные (42...55%) жирные кислоты; также имеются полиненасыщенные жирные кислоты, в том числе с пятью и шестью двойными связями.

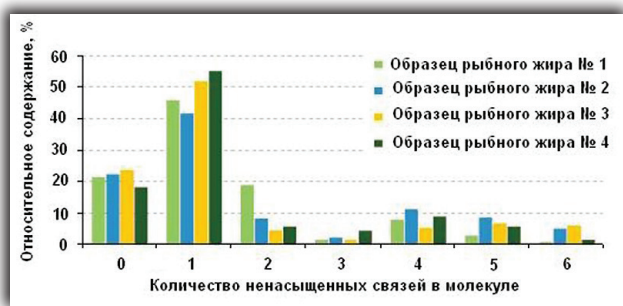


Рисунок 2 – Степень непредельности жирных кислот в образцах рыбного жира

Таким образом, технические рыбные жиры можно рассматривать в качестве сырья для синтеза биоразлагаемых (водорастворимых и маслорастворимых) поверхностно-активных веществ (ПАВ). Данные экологически малоопасные ПАВ могут быть использованы в качестве компонентов буровых растворов, в том числе играть роль смазывающих добавок, а также входить в состав технологических жидкостей при вторичном вскрытии пластов и глушении скважин.

Следующий этап работы будет связан с разработкой режимов синтеза с целью получения преимущественно маслорастворимых ПАВ, созданием инверсных эмульсий с использованием этих ПАВ и созданием рецептур эмульсионных буровых растворов. Планируется также рассмотреть возможность использования синтезированных на основе рыбных жиров ПАВ в составе технологических жидкостей.

Работа выполнена при частичной поддержке компании «Статойл». ■



ЛИТЕРАТУРА

1. Мотылева Т.А., Петров Б.Ф., Деркач С.Р., Берестова Г.И., Семенов Б.Н. Использование рыбного жира в качестве поверхностно-активных веществ в технологических процессах // Вестник МГТУ: труды Мурман. гос. техн. ун-та. – Мурманск, 2012. – Т. 15, № 1. – С. 54–57.
2. Андрусенко П.И. Малоотходная и безотходная технология при обработке рыбы. – М.: Агропромиздат, 1988. – 112 с.
3. Распоряжение Правительства РФ от 17 апреля 2012 г. № 559-р «О Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности РФ на период до 2020 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70067828/>
4. Петров Б.Ф., Мотылева Т.А., Ермолаев А.А., Мукатова М.Д. Жировые отходы рыбоперерабатывающих производств и низкосортные рыбные жиры – вторичные сырьевые ресурсы // Рыб. хоз-во. – 2009. – № 5. – С. 78–79.
5. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов. – М.: Недра, 1972. – 220 с.
6. Гафаров Н.А., Рябоконт А.А., Штоль В.Ф. и др. Технические требования и методы контроля качества реагентов, материалов и буровых растворов для строительства скважин в ОАО «Газпром». – М.: ООО «Газпром экспо». – 2009. – 254 с.